

11.06.2004

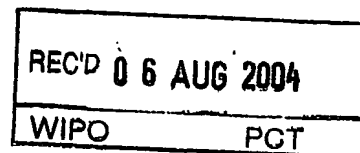
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月11日

出願番号
Application Number: 特願2003-166133
[ST. 10/C]: [JP 2003-166133]

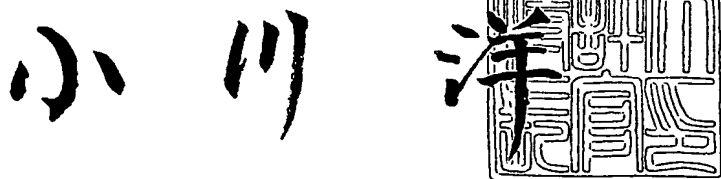


出願人
Applicant(s): グンゼ株式会社
三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03062-X

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00
B32B 27/32

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック事業部守山工場製造第3課内

【氏名】 若井 睦巳

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック事業部技術開発課内

【氏名】 奥田 智久

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック事業部技術開発課内

【氏名】 森川 陽

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社研究開発センター内

【氏名】 円尾 正晴

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社研究開発センター内

【氏名】 丸市 直之

【特許出願人】

【識別番号】 000001339
【氏名又は名称】 グンゼ株式会社
【代表者】 小谷 茂雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代表者】 中西 宏幸

【代理人】

【識別番号】 100101823
【弁理士】
【氏名又は名称】 大前 要

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039295
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 多層熱収縮性フィルム及び容器
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状オレフィン系樹脂 55～95 質量%と直鎖状低密度ポリエチレン 45～55 質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55 質量%と環状オレフィン系樹脂 5～45 質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層とを有する少なくとも 3 層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、且つ、90℃温水に 10 秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が 50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が 800～350 mNであることを特徴とする多層熱収縮性フィルム。

【請求項 2】 前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と炭化水素樹脂とからなる樹脂組成物である請求項 1 に記載の多層熱収縮性フィルム。

【請求項 3】 前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と炭化水素樹脂と非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体とからなる樹脂組成物である請求項 1 に記載の多層熱収縮性フィルム。

【請求項 4】 少なくとも片面の濡れ張力が 380～480 μ N/cm の範囲にある請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の多層熱収縮性フィルム。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の多層熱収縮性フィルムから作製された筒状ラベルが熱収縮装着された容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は環状オレフィン系樹脂を含む収縮フィルムに関し、より詳しくは、比重が小さく、熱収縮時に指紋による白化が起こらず、要求されるヘーズ（透明性）、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰（硬さ）等のレベルを維持しながら、熱収

縮特性、ミシン目特性に優れたラベル用として最適な環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

緑茶、スポーツ飲料、ジュース、飲料水等は瓶やペットボトルといった容器に充填されて販売される場合が多い。その際、他商品との差別化や商品の視認性向上のために、容器外側に、印刷が施された熱収縮性ラベルを装着する。ラベルの材質としてはポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン等がある。

【0003】

また、容器がペットボトルの場合、リサイクルのために使用後回収したペットボトルからフレークやペレットに再生されることが多くなっている。消費者がペットボトルと熱収縮性ラベルとを分別して廃棄しやすいように、即ち、手でペットボトルから熱収縮性ラベルを剥離しやすいように熱収縮性ラベルには予めミシン目加工が施されている。しかしながら、熱収縮性ラベルが着いたままの状態での廃棄されるペットボトルもかなりある。

この場合の分離工程の概略を以下に説明する。回収されたペットボトルは、人手、質量分離機、X線検査等によって、ガラス瓶、缶、塩ビボトル等他の容器から選別される。次いで、ペットボトルは数mm～10mm角に粉碎され、比重分離機によって、比重が1未満の熱収縮性ラベル粉碎体やキャップが除去される。更に、風力分離機によって、比重が1以上の熱収縮性ラベル粉碎体が除去される。こうして得たペットボトル粉碎体から、所期の再生ペットフレークまたは再生ペットペレットが得られる。

【0004】

前記した比重分離機とは、粉碎体を水中に入れ、水に浮くもの（比重が1未満の熱収縮性ラベルやキャップ）と水に沈むもの（比重が1以上の熱収縮性ラベルやペットボトル粉碎体）とを分離する装置であり、また、風力分離機とは、粉碎体を拵けて、下から風を当て熱収縮性ラベル粉碎体を吹き飛ばす装置である。各々の原理から、比重分離機は単位時間当たりの処理能力が大きいのに対し、風力分離機のそれは小さい。このため、比重分離機で除去できる比重が1未満の熱収

縮性ラベルが要望されている。

【0005】

しかしながら、前記のラベルのうちポリスチレンラベルやポリエステルラベルは比重が1より大きいため、リサイクル工程において比重分離機で分離できないという問題がある。

一方、ポリオレフィンラベルは比重が1未満であるが、腰や光沢が不十分であり、有機溶剤によるセンターシール加工では製造することができないという問題がある。さらに、ポリオレフィンラベルは熱収縮温度を高くしないと収縮しないため、耐熱性のない、例えば非耐熱ペットボトルには使用できないという問題がある。

【0006】

このような欠点を克服するものとして、環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムが開示されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開2002-234115号公報（特許請求の範囲、第3頁段落0012～第6頁段落0040）

【特許文献2】

特開2001-162725号公報（特許請求の範囲、第3頁段落0017～第5頁段落0031）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら特許文献1、2で開示された多層熱収縮性フィルムは、ラベル用熱収縮性フィルムに求められる種々の特性、特に重要視される特性である熱収縮率、ミシン目適性（縦方向の引裂伝播強度）、指紋付着部の熱収縮時での白化の防止、ヘーズ、光沢、腰、耐衝撃強度、収縮応力等を全て満足させるものではない。

本発明が解決しようとする課題は、これらの全てを満足させるラベル用として最適の熱収縮性フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するため本発明は、環状オレフィン系樹脂 55～95 質量%と直鎖状低密度ポリエチレン 45～5 質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55 質量%と環状オレフィン系樹脂 5～45 質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層とを有する少なくとも 3 層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、且つ、90℃温水に 10 秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が 50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が 800～350 mN の多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

また、前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と炭化水素樹脂とからなる樹脂組成物であることを特徴とする。

また、前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と炭化水素樹脂と非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体とからなる樹脂組成物であることを特徴とする。

また、少なくともフィルムの片面の濡れ張力が 380～480 $\mu\text{N}/\text{cm}$ の範囲にあることを特徴とする。

さらに、このような多層熱収縮性フィルムから作製された筒状ラベルが熱収縮装着された容器であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の表裏フィルム層を形成する構成成分の一つである環状オレフィン系樹脂とは、具体的には例えば、(a) エチレンまたはプロピレンと環状オレフィン(例えばノルボルネン及びその誘導体やテトラシクロドデセン及びその誘導体など)とのランダム共重合体、(b) 該環状オレフィンの開環重合体または α -オレフィンとの共重合体、(c) 前記 (b) の重合体の水素添加物、(d) 不飽和カルボン酸及びその誘導体等による前記 (a)～(c) のグラフト変性物などで

ある。該環状オレフィン系樹脂の比重は好ましくは1.00～1.06であり、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により測定される数平均分子量は好ましくは1000～100万のものである。

【0011】

また、該環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50～130℃、より好ましくは65～100℃、更に好ましくは70～80℃である。50℃未満では、フィルム表面の耐熱性が低下し、熱がかかると表面が粘着するようになり、収縮ラベルとして使用する場合、装着ライン上で容器同士がブロッキングする現象が発生しやすい傾向にあり、又、自然収縮率が大きくなりすぎる傾向にある。

一方、130℃を超えると横方向の熱収縮率が小さくなりすぎる傾向にある。

ところで、本明細書中では『～』は以上・以下を示し、例えばA～Bであるとは、A以上B以下であることを示す。

【0012】

本発明の表裏フィルム層を形成する他の構成成分である直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、好ましくは0.910～0.935 g/cm³、より好ましくは0.912～0.930 g/cm³、さらに好ましくは0.915～0.925 g/cm³である。

密度が0.910 g/cm³未満の場合には、フィルム表面の耐熱性が低下する傾向にある。

一方、密度が0.935 g/cm³を超える場合には、耐熱性が向上する反面、延伸の際に高温でないと延伸できなくなり、フィルム全体が白っぽくなりヘーズ（透明性）の悪いフィルムとなる傾向にあり、又、横方向の熱収縮率が小さくなる傾向にある。

【0013】

また、該直鎖状低密度ポリエチレンのメルトフローレート（MFR）（190℃、21.18N）は、好ましくは0.2～30 g/10min、より好ましくは0.5～25 g/10min、さらに好ましくは1.0～20 g/10minである。MFRが0.2 g/10min未満の場合には環状オレフィン系樹脂と

の混練分散が悪くなり、表面状態の悪いフィルムとなる傾向にある。一方、MFRが30 g/10 minを超える場合には熔融粘度が低くなり、Tダイから吐出される熔融ポリマー皮膜の流延安定性に劣る傾向にある。

【0014】

直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、エチレンと共重合される α -オレフィンとしては少なくとも1種の炭素数4~12の α -オレフィンが好ましく、これらの中でもエチレンと1-ブテンもしくは1-ヘキセンとの2元共重合体、又はエチレンと1-ブテンと1-ヘキセンとの3元共重合体がより好ましい。これらの中でも、さらに好ましいのはエチレンと1-ヘキセンとの2元共重合体である。

【0015】

環状オレフィン系樹脂と直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率は、環状オレフィン系樹脂55~95質量%、直鎖状低密度ポリエチレン45~5質量%、好ましくは環状オレフィン系樹脂60~90質量%、直鎖状低密度ポリエチレン40~10質量%である。

直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が45質量%を越える場合には、ヘーズ(透明性)が悪くなる傾向にある。

一方、直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が5質量%未満の場合には、熱収縮する際の指紋付着部の白化現象を完全に抑制することが難しくなる傾向にあり、又、コロナ放電処理を施す場合にはフィルム表面の滑性の維持が難しくなる傾向にある。

なお、表面フィルム層と裏面フィルム層の樹脂構成、即ち、表面フィルム層と裏面フィルム層の環状オレフィン系樹脂や直鎖状低密度ポリエチレンの種類(MFRの差違も含む)は、同じものであっても異なるものであってもよい。また、それらを2種類以上含むものであってもよい。また、樹脂組成比も同じものであっても異なるものであってもよい。

より好ましくは表面フィルム層と裏面フィルム層とは樹脂構成及び樹脂組成比が同じものである。

【0016】

表裏フィルム層を形成する樹脂組成物には、本発明の本質を損なわない範囲内

で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、炭化水素樹脂、低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的的に添加してもよい。

【0017】

本発明の中間フィルム層に用いられるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体とは、プロピレンを主成分とするランダム共重合体であり、 α -オレフィンとしては炭素数2～12（3は除く）のもの、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等からなるものが好ましく、共重合体は2種類以上の α -オレフィンを含むものであってもよい。また、異なる種類（MFRの差違も含む）のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の混合物であってもよい。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体としては、より好ましくはプロピレン-エチレンランダム共重合体又はプロピレン-エチレン- α -オレフィン3元ランダム共重合体である。更に好ましくはエチレン含有量が2～8モル%、最も好ましくは4～7モル%のプロピレン-エチレンランダム共重合体である。

【0018】

中間フィルム層を形成するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体には、炭化水素樹脂を添加することがより望ましい。炭化水素樹脂を添加することにより、横方向の熱収縮率が大きくなるという効果が得られる。炭化水素樹脂の添加量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体100質量部に対して好ましくは5～70質量部、より好ましくは25～55質量部である。

5質量部未満の場合には添加による効果が小さく、70質量部を超える場合には硬く脆くなり、強度の小さい物性の劣るフィルムとなり、又フィルム製造時に樹脂が押出機のスクリュウに巻き付き、いわゆるブリッジを起こし易くなり、吐出圧変動を起こし、安定吐出ができ難くなる傾向にある。

炭化水素樹脂とは脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、又はそれらの水素添加物等一般に石油樹脂と呼称されるもの、あるいはロジン、ロジンエステル、テルペン樹脂等をいい、特に、これらの水素添加物がより好ましい。

【0019】

中間フィルム層には、非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体を添加することが望ましい。非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体を添加することにより、フィルムの耐衝撃強度が向上するという効果が得られる。

非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体、非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体としてはエチレン又はプロピレンを主成分とする非晶性の樹脂であれば特に限定するものではない。好ましい樹脂として、例えば、非晶性のエチレン-1-ブテンランダム共重合体が挙げられる。

非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体の添加量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 100 質量部又はプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と炭化水素樹脂との樹脂組成物 100 質量部に対して、好ましくは 3～30 質量部、より好ましくは、5～20 質量部である。添加量が 3 質量部未満の場合には添加による効果が小さく、30 質量部を超える場合にはフィルムの腰（硬さ）が低下する傾向にある。

【0020】

本発明の中間フィルム層は、前記したプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物と環状オレフィン系樹脂との樹脂組成物からなる。環状オレフィン系樹脂とは前記したものであって、表裏層を形成する環状オレフィン系樹脂と同じものであってもよいし違うものであってもよいが、同じものの方がより好ましい。

その混合量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55 質量%と環状オレフィン系樹脂 5～45 質量%、好ましくはプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 94～65 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 94～65 質量%と環状オレフィン系樹脂 6～35 質量%、より好ましくはプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 93～70 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組

成物 93～70 質量%と環状オレフィン系樹脂 7～30 質量%である。

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が 95 質量%を超え、環状オレフィン系樹脂が 5 質量%未満の場合には、縦方向の引裂伝播強度が大きくなる傾向にあり、又、腰（硬さ）が低下する傾向にある。

一方、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が 55 質量%未満、環状オレフィン系樹脂が 45 質量%を超える場合には、ヘーズ（透明性）や光沢が悪くなる傾向にある。

【0021】

中間フィルム層には、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、直鎖状低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的的に添加してもよい。

【0022】

表裏フィルム層及び中間フィルム層の厚さの構成比は、好ましくは表面フィルム層／中間フィルム層／裏面フィルム層＝1／2～10／1、より好ましくは表面フィルム層／中間フィルム層／裏面フィルム層＝1／3～7／1、更に好ましくは、表面フィルム層／中間フィルム層／裏面フィルム層＝1／3～5／1である。トータルのフィルム厚さは通常 30～70 μm が好ましい。

【0023】

印刷インキとの密着性を向上させるため、フィルムの片面にコロナ放電処理を施すのが望ましい。又、印刷面の反対面にオーバーコートをする場合には、フィルムの両面にコロナ放電処理を施すのが望ましい。

コロナ放電処理強度としては、濡れ張力が 380～480 $\mu\text{N}/\text{cm}$ を維持できるような強度が好ましい。

濡れ張力が 380 $\mu\text{N}/\text{cm}$ 未満では、印刷インキやオーバーコート剤との密着性が劣る傾向にある。一方、濡れ張力が 480 $\mu\text{N}/\text{cm}$ を超えると、フィルムの滑性が悪くなる傾向にある。

【0024】

本発明のフィルムは公知の方法によって製造することができる。フィルムの形

態としては平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性（原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能）や内面に印刷が可能という点から平面状がより好ましい。平面状の場合の製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を熔融し、Tダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、熱固定し、冷却し、少なくとも片面にコロナ放電処理をし、巻取機にて巻き取ることによりフィルムを得る方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。

【0025】

縦方向の延伸は必ずしも必要ではないが、フィルムの横方向への裂け易さを改善するために若干の縦方向の延伸を行う方が望ましい。

縦方向にロール延伸する条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、予熱ロールの温度は70～90℃、延伸するための第1ニップロール、第2ニップロールの温度は80～95℃、延伸倍率は1.05～1.30倍、そして延伸時間はできるだけ短い方が好ましく、具体的には0.1～0.3秒が好ましい。

【0026】

横方向のテンターによる延伸条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度110～120℃でフィルムを充分予熱した後、延伸ゾーンを少なくとも2ゾーンに分けて延伸ゾーン入り口側の温度を95℃以下とし、延伸ゾーン出口側の温度を85℃以下とするのが好ましい。

そして延伸倍率は4.5～5.5倍とするのが好ましい。又、延伸時間は5～12秒が好ましい。

【0027】

熱固定の条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度70℃～80℃で時間4～7秒かけて3～8%弛緩させながら熱固定を行うのが好ましい。

【0028】

本発明の多層熱収縮性フィルムは、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が800～350mN、好ましくは750～350mNである。熱収縮率がこのように大きいので、例え

ば、ボトルの肩部までラベルを被せても十分な収縮性と残留収縮応力とがあり、又、縦方向の引裂伝播強度がこのように小さいので、ミシン目加工の施された収縮ラベルをボトルから手で容易に剥離することができる。

このような物性を有するフィルムは、各層の樹脂構成・樹脂組成、各層の厚みの比、縦方向と横方向の延伸条件（予熱温度、延伸倍率、延伸温度、延伸速度）、熱固定条件等を前記した範囲内で組み合わせることにより容易に得られる。

なお、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率の上限は、ラベル用として求められる種々の物性とのバランスから70%程度に抑えることが望ましい。又、沸騰水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率は60～80%程度である。

【0029】

かくして得たフィルムから収縮ラベルを作製する方法を以下に例示する。前記の実質的に一軸延伸の範疇にある倍率比で製造したフィルムの、コロナ放電処理面に、グラビア印刷等適宜の方法によって印刷を施す（オーバーコートをする場合には通常この印刷工程です）。このときシール代となるフィルムの端部は非印刷部となるような印刷図柄とするのが一般的である。

【0030】

かくして得た印刷済みの平面状熱収縮性フィルムからチューブ状のラベルを得るために有機溶剤によるセンターシールを行う。このセンターシール加工について図1に基づいて説明する。図1は代表的なセンターシール加工方法を表す簡略図であり、1は両端部を封筒貼り状に折り畳んだフラット状フィルム、2はセンターシールしてなるチューブ状フィルム、3はセンターシール部、4はシール代、5は有機溶剤を塗布するノズル、6はニップロールを示す。フィルムは図1の矢印方向に走行し、ノズル5からシール代4に有機溶剤が塗布され、ニップロール6にて圧着することにより、チューブ状フィルムを作製する。次いで、これを適宜の長さにカットして収縮ラベルが得られる。なお、センターシールの速度は通常100～250m/分、好ましくは130～200m/分である。

【0031】

用いる有機溶剤は、フィルムの表裏フィルム層を溶解又は膨潤させるものであ

れば特に限定するものではない。安定した生産性という点からは、有機溶剤としてシクロヘキサンまたはシクロヘキサンを主成分とするものがより好ましい。

なお、ミシン目加工は前記のセンターシールの直前に行うのがよい。

【0032】

本発明の収縮ラベルの比重を1未満（印刷インキやオーバーコート剤を含めての比重）とすると、リサイクルの点からペットボトル用としてより好ましいものとなる。

本発明の熱収縮性フィルムから作製された収縮ラベルが装着される容器としてはペットボトルが前記したように好ましいが、これに限定するものではなく、その他のプラスチック容器やガラス製容器であっても構わない。

【0033】

【実施例】

次に代表的な実施例を比較例と共に挙げて説明する。本発明で使用した物性値の測定及び評価は以下によった。

【0034】

90℃温水中（又は沸騰水中）における横方向の熱収縮率の測定は以下の方法によった。即ち、熱収縮性フィルムから縦×横＝100mm×100mmのサンプル10枚を切り取る。そしてこのサンプルの1枚を90℃の温水（又は沸騰水）に10秒間浸漬させ、すぐに取り出して冷水（約25℃）にて冷却した後、横方向の長さL（mm）を測定する。そして100-Lを算出する。同様のことを残りの9枚のサンプルで繰り返し、計10枚の平均値（10点平均値）を90℃（又は沸騰水）の横方向の熱収縮率とした。

【0035】

縦方向の引裂伝播強度の測定は以下の方法によった。即ち、株式会社東洋精機製作所製軽荷重引裂試験機を使用し、JIS P 8116に準拠して測定した（10点平均値）。

【0036】

ヘーズ値の測定は以下の方法によった。即ち、日本電色工業株式会社製NDH 2000を使用し、JIS K 7105に準拠して測定した（10点平均値）

【0037】

光沢度の測定は以下の方法によった。即ち、日本電色工業株式会社製 G l o s s M e t e r V G 2 0 0 0 を使用し、J I S K 7 1 0 5 に準拠して測定した（10点平均値）。

【0038】

横方向の収縮応力の測定は以下の方法によった。即ち、フィルムの横方向×フィルムの縦方向＝150mm長×10mm幅にサンプルを切り出し、間隔が100mmになるようにフィルムの横方向に標線を入れ、チャック間距離100mmでサンプルを新東科学株式会社製 H E I D O N 17 P E E L I N G T E S T E R にセットした後、90℃の温水中に30秒間浸漬し、この間の最大応力を測定する。同様に計10枚のサンプルについて最大応力を測定し、その平均値（10点平均値）を収縮応力とした。

【0039】

腰（硬さ）の測定は、株式会社東洋精機製作所製 L O O P S T I F F N E S S T E S T E R を用いて測定した（10点平均値）。

【0040】

指紋付着部の白化の評価は、収縮ラベルの表面フィルム層面を手で触った後、ペットボトルに熱収縮装着し、該接触部の白化の度合いを目視にて評価し、白化が認められたものは×、認められなかったものは○とした。

【0041】

（実施例1）

表裏フィルム層となるエチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体（三井化学株式会社製 A P E L 8 0 0 9 T）68質量%と、1-ヘキセンを共重合成分とする直鎖状低密度ポリエチレン（三井住友ポリオレフィン株式会社製 エボリユー SP 2 3 2 0）31質量%と、エボリユー SP 2 3 2 0 をベース樹脂とし合成シリカを10質量%含むマスターバッチ1質量%との樹脂組成物、及び、中間フィルム層となる炭化水素樹脂を含有するプロピレン-エチレンランダム共重合体（三井住友ポリオレフィン株式会社製 F 2 3 9 V）72質量%と、非晶性エ

チレン-1-ブテン共重合体（三井化学株式会社製タフマーA4085）8質量%と、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体（三井化学株式会社製APEL8009T）20質量%との樹脂組成物を、それぞれ別個の押出機に投入し185℃の共押出し用Tダイから共押出しし、25℃のチルドロール上に引き取り冷却固化させた後、予熱ロール温度80℃、第1ニップロール温度85℃、第2ニップロール温度90℃、延伸時間0.25秒で縦方向に1.2倍のロール延伸を行い、次いで118℃で9秒間予熱した後、第1延伸ゾーン（延伸ゾーン入り口側）90℃、第2延伸ゾーン（延伸ゾーン出口側）77℃、各々フィルムの滞留時間5秒（従って延伸時間は10秒）で、横方向に5.0倍のテンター延伸をし、同テンター内で温度75℃で時間6秒かけて幅方向に7%弛緩させながら熱固定し、約25℃の冷風でフィルムを冷却し、次いでフィルムの片面を3.5w・分/m²の強度でコロナ放電処理し、巻き取った（コロナ放電処理面の濡れ張力を測定すると460μN/cmであった）。

このフィルムの厚さは、表裏フィルム層が共に8μm、中間フィルム層が34μm、トータル50μmであった。このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）を表1に示す。

【0042】

（実施例2）

中間層の樹脂組成をF239Vを65質量%、タフマーA4085を7質量%、APEL8009Tを28質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）を表1に示す。

【0043】

（比較例1）

中間層の樹脂組成をF239Vを45質量%、タフマーA4085を5質量%、APEL8009Tを50質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸

騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

【0044】

(比較例2)

中間層の樹脂組成をF239Vを90質量%、タフマーA4085を10質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

【0045】

(実施例3)

中間層の樹脂組成を、45質量%のF239Vと5質量%のタフマーA4085と50質量%の比較例2で得たフィルムの粉碎品との混合物(APEL8009Tの中間層に占める割合は約12質量%)とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

【0046】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
熱収縮率 (%)					
90℃×10秒	58	58	58	59	56
沸騰水×10秒	66	66	66	67	66
引裂伝播強度(mN)	642	558	696	323	834
ヘーズ (%)	2.72	2.89	2.56	3.30	2.24
光沢 (%)					
縦方向	129	127	130	121	131
横方向	143	140	144	136	145
収縮応力 (Mpa)	6.7	6.7	6.6	6.9	6.2
腰 (硬さ) (mN)					
縦方向	22.2	23.0	21.7	25.5	19.1
横方向	24.3	25.1	23.8	29.3	23.0

【0047】

(実施例 4)

実施例 1 で得たフィルムのコロナ放電処理面にグラビア印刷機で所定図柄の 5 色印刷を施した。印刷図柄はフィルムの幅方向に 4 丁取りで (4 分割スリット可能な)、又それぞれの端部は非印刷部となるものを使用した。次に、スリッター機で 4 丁に (4 分割) スリットした。

次いで丸形状の 1 本線のミシン目加工を施しながら (図は省略)、図 1 に示すような機構のセンターシール装置を用い、有機溶剤としてシクロヘキサン 100 質量部とメチルエチルケトン 5 質量部との混合溶剤を用い、印刷面が内面になるようにして加工速度 150 m/分 でセンターシールしチューブ状の熱収縮性ラベル (原反) を作製した。なお、折り径は 108.5 mm、シール代は 4 mm 幅であった。次いで、このチューブを 80 mm 長にカットして筒状熱収縮性ラベルとし、ペットボトルを挿入し、表面フィルム層面を手で触った後、湿熱方式の収縮ト

ンネル（長さ5m、蒸気圧0.03～0.07MPa）を用いて90℃、7秒湿熱処理して、該ラベルをペットボトルに熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに密着しており、手で触ったところ（指紋付着部）に白化が認められず（評価○）、又シワ、アバタ等のない美しいものであった。また、ミシン目から手で容易にラベルを剥離することができた。

【0048】

（比較例3）

表裏フィルム層の樹脂組成に、アペル8009Tを99質量%、ベース樹脂としてのエポリユーSP2320に10質量%の合成シリカを含ませたマスターバッチを1質量%用いた以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。

次いで、実施例4と同様にしてこのフィルムから筒状熱収縮性ラベルを得、ペットボトルに熱収縮装着させたところ、手で触ったところが白化し（評価×）、商品価値のないものであった。

【0049】

【発明の効果】

本発明は以上のような構成からなるので、以下の効果を奏する。

【0050】

本発明のフィルムは軽く、比重を1未満とするとペットボトルのリサイクル工程において比重分離機による分離が可能となる。

また、熱収縮時に指紋付着部が白化しない。

さらに、要求されるヘーズ（透明性）、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰（硬さ）等のレベルを維持しながら、熱収縮特性（高熱収縮率）とミシン目特性（縦方向の低引裂強度）に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、センターシール加工方法を示す簡略図である。

【符号の説明】

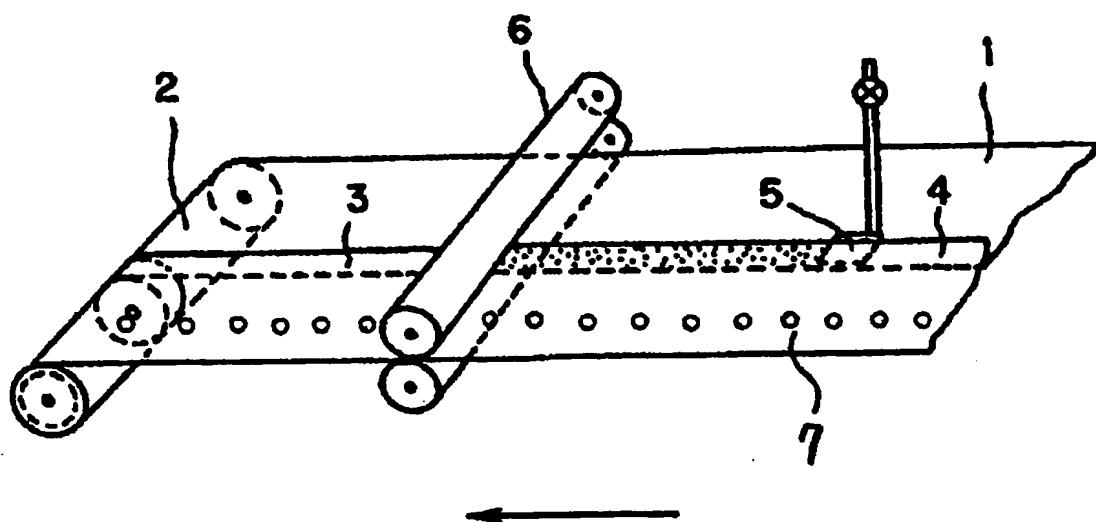
- 1 フラット状フィルム
- 2 チューブ状フィルム

- 3 センターシール部
- 4 シール代
- 5 有機溶剤を塗布するノズル
- 6 ニップロール
- 7 ミシン目

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比重が小さく、熱収縮時に指紋による白化が起こらず、熱収縮特性、ミシン目特性に優れたラベル用として最適な環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 環状オレフィン系樹脂 55～95 質量%と直鎖状低密度ポリエチレン 45～5 質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55 質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55 質量%と環状オレフィン系樹脂 5～45 質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層とを有する少なくとも 3 層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、且つ、90℃温水に 10 秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が 50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が 800～350 mN の多層熱収縮性フィルムとする。

【選択図】 なし

特願 2003-166133

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001339]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府綾部市青野町膳所1番地
氏 名	ゲンゼ株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 6 6 1 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社